

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87911

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 6/24	M F S	7242-4 J		
B 0 1 D 15/00	J			
15/04				
B 0 1 J 39/04	H			
47/00	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-238262

(22)出願日 平成4年(1992)9月7日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 西田 耕二

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 槇嶋 俊裕

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 笠坊 行生

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(74)代理人 弁理士 野口 武男

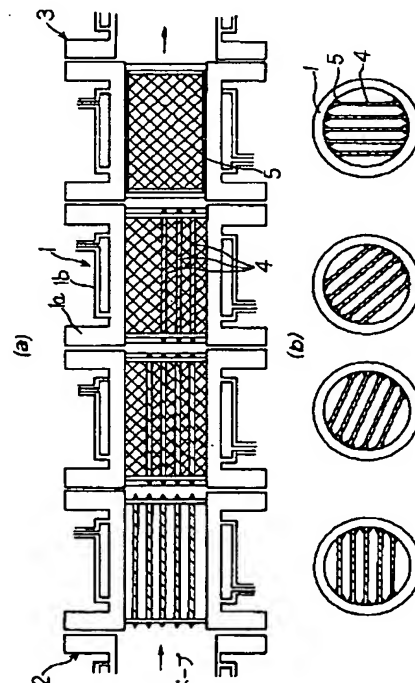
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合体溶液のイオン交換精製装置及びその精製方法

(57)【要約】

【目的】水系懸濁重合方式でアクリロニトリル系重合体を製造する際に混入される無機電解質のような不純物を効率的に除去し、アクリル繊維又は同繊維を焼成してなる炭素繊維の製造に適した工業的に有利なアクリロニトリル系重合体ドープ溶液の精製装置及び同精製方法を提供すること。

【構成】上記アクリロニトリル系重合体と該重合体の有機溶剤とからなる溶液の精製路に一本以上の管部材を直列に配とともに、同管部材の内部に軸線に平行させて複数の多孔状イオン交換板材を装着し、所定温度に調整された同管部材の内部に前記アクリロニトリル系重合体溶液を通して、不純物としての無機電解質又はそのイオンを除去精製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体溶液の精製路に直列に配された一本以上の管部材を備え、同管部材の内部には軸線に平行な一枚以上のイオン交換板材が装着されてなる重合体溶液のイオン交換精製装置。

【請求項2】 前記イオン交換板材が、内部にイオン交換能を有する物質を充填した薄板状の多孔性容器からなる請求項1記載のイオン交換精製装置。

【請求項3】 前記管部材が2本以上であり、各管部材に装着された多孔状イオン交換板材が管部材ごとの軸線回りに回転位相差をもたせて配設されてなる請求項1記載のイオン交換精製装置。

【請求項4】 前記多孔状イオン交換板材が2枚以上であり、所望の間隔をもって互いに平行に配設されてなる請求項3記載のイオン交換精製装置。

【請求項5】 無機系レドックス開始剤を使用した水系懸濁重合で得られるアクリロニトリル系重合体と該重合体を溶解する有機溶剤とからなる溶液を、請求項1記載のイオン交換精製装置に通して、同アクリロニトリル系重合体溶液から不純物としての無機電解質又はそのイオンを除去精製することの特徴とするアクリロニトリル系重合体溶液の精製方法。

【請求項6】 前記イオン交換精製装置の管部材内部温度が30～150℃である請求項5記載の精製方法。装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリロニトリル系繊維及び炭素繊維前駆体であるプレカーサーの原料となるアクリロニトリル系重合体溶液の精製装置に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル繊維は、羊毛に似た優れた嵩高性、風合、染色鮮明性等の性質を有し、広範囲の用途に利用されている。これらの繊維を製造するには原料となるアクリロニトリル系重合体を有機溶媒又は無機溶媒に溶解させた溶液を準備し、湿式方法、乾式方法又は乾湿式方法などの紡糸方法で紡糸し、工業的に繊維を生産している。

【0003】上記繊維を製造するため、目的とする重合体を得るには原料となるアクリロニトリル単量体及びそれと共重合可能な単量体をラジカル重合反応させることが一般的である。こうして得られた重合体は、同重合体を溶媒に溶解させる溶解工程を経て、湿式紡糸法、乾式紡糸法又は乾湿式紡糸法により紡糸し、ステーブル又はフィラメントとして製品化される。（「繊維ハンドブック」1991年度版繊維総合研究所発行 による。）

また、上記方法により得られたアクリロニトリル系繊維は、炭素繊維前駆体（プレカーサー）としても使用され、焼成工程を経て炭素化されて炭素繊維となる。かかる炭素繊維は強度、弾性率、耐熱性等において高性能な

ものであり、航空機素材をはじめ種々の用途に利用されている。

【0004】水系での不均一系重合である懸濁重合方式は、歴史も古く、且つ広く採用されているアクリロニトリル系重合体の製造方式である。この製造方式は、前記重合体の品質管理が容易なこと、未反応単量体の回収が容易なこと及び工程全体の管理が容易なこと等の特徴が挙げられる。（繊維便覧「原料編」繊維学会編集 丸善（株）発行 による。）

10 上記のアクリロニトリル系重合体の製造方法としては、水を反応媒体として連続懸濁重合方式で製造されるが、このときの重合開始剤としては、一般的に無機系開始剤（過硫酸アンモニウム等）が使用される。連続懸濁重合で製造されたアクリロニトリル系重合体は濾別、乾燥を経て、同重合体の溶媒に溶解した後、各種方法で紡糸される。

20 【0005】上記のように無機系開始剤（例えば、過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素ナトリウム-鉄の酸化還元系の組み合わせ）によりアクリロニトリル単量体を主成分とする単量体を、反応溶媒として硫酸酸性の水を使用して重合反応させると、精製した同重合体の粒子が形成され、水性分散液の状態でアクリロニトリル系重合体を得ることができる。重合終了後、該重合体の水性分散液を濾別、洗浄及び乾燥することによりアクリル繊維の原料となるアクリロニトリル系重合体を得る。

30 【0006】連続水系懸濁重合によりアクリロニトリル系重合体を得る場合の反応容器としては、アルミニウム製反応容器を使用することが好ましい。アクリロニトリル系重合体を水系連続懸濁重合反応で製造実施するとき、ステンレス製の反応容器、或いはガラスライニング製の反応容器を使用すると、アクリロニトリル系重合体の付着によるスケールが生成されるため実質的には連続使用が不可能となる。反応容器としてアルミニウム製反応容器を使用した場合、反応系内は酸性水溶液となっているため、アルミニウム表面が腐食溶解することによってスケールの生成を阻止しているといわれている。

40 【0007】重合反応を終了させるためには重合停止剤を添加する。上記重合体を水系懸濁重合で製造する場合の重合停止剤としては、反応系の酸性水溶液を中和する機能を保持することが必要であり、シュウ酸ナトリウム、エチレンジアミンテトラアセテートナトリウム塩、重炭酸ナトリウムの電解質水溶液が挙げられる。

50 【0008】かくして、上述の製造方式によるとアクリロニトリル系重合体は重合開始剤による電解質、重合反応容器の腐食による電解質、重合停止剤による電解質等の存在下で製造されていることになる。しかも、該アクリロニトリル系重合体は重合反応の進行と共に、既述したごとく数十ミクロンの重合体粒子を形成して水系で分散粒子となるが、この重合体の粒子中には前記各種の電解質が混入していることになる。従って、水系連続懸濁

重合によりアクリロニトリル系重合体を製造するにあたっては、生成した同重合体の粒子表面を洗浄することは可能であっても、重合体内部に捕捉された電解質までを水によって洗浄することは困難である。

【0009】従って、現在の水系懸濁重合によるアクリロニトリル系重合体の製造においては、上述のごとく洗浄が不十分な状態のまま乾燥工程に移行し、アクリロニトリル系重合体を溶媒に溶解してアクリロニトリル系重合体ドープとし、湿式、半乾湿式又は乾式で紡糸した後、アクリル繊維を得ている。このように電解質等の不純物が混入したアクリロニトリル系重合体ドープ溶液は、最近のように高品質なアクリル繊維を製造する際に種々の問題をもたらしている。

【0010】例えば、アクリル繊維製造において使用するドープ溶液（アクリロニトリル系重合体を溶解する溶媒に同重合体を溶解して得られる溶液）を長時間加熱（約100℃）保持すると黄着色が顕著となり、ドープ溶液自体がゲル化して溶液流動性の低下をもたらす。この原因は、アクリロニトリル系重合体に含まれる上記不純物（無機電解質）によるものと考えられる。また、同不純物のために製品であるアクリル繊維自体の黄着色化現象が生じ、高品質のアクリル繊維を製造しようとする場合の品質に大きな影響を及ぼしていると考えられている。同様に、ドープ溶液自体がゲル化して溶液流動性の低下をもたらすと、安定した紡糸性が確保できず、その結果、糸切れ現象が生じると考えられている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】水系懸濁重合方式で得られたアクリロニトリル系重合体を原料として、アクリル繊維又は同アクリル繊維を焼成して炭素繊維を製造するにあたっての問題点は、水系懸濁重合方式で該重合体を製造する際に混入を免れない無機電解質のような不純物が該重合体に残存することである。この不純物の混入が、製品となるアクリル繊維又は同繊維を焼成してなる炭素繊維を製造する際の問題点を誘発していることである。

【0012】本発明の目的は、このような水系懸濁重合方式が有する問題点を解決し、アクリル繊維又は同繊維を焼成してなる炭素繊維の製造に適した工業的に有利なアクリロニトリル系重合体ドープ溶液の精製装置及び同精製方法を提供するにある。

【0013】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の要旨とするところは、重合体溶液の精製路に直列に配された一本以上の管部材を備え、同管部材の内部には軸線に平行な一枚以上の多孔状イオン交換板材が装着されてなる重合体溶液のイオン交換精製装置と、同イオン交換精製装置に無機系レドックス開始剤を使用した水系懸濁重合で得られるアクリロニトリル系重合体と該重合体の有機溶剤とからなる溶液を通して、同アクリロニトリル系重合

体溶液から不純物としての無機電解質又はそのイオンを除去精製することを特徴としている。

【0014】そして、前記多孔状イオン交換板材は内部にイオン交換能を有する物質を充填した薄板状の多孔性容器からなり、好適には前記管部材が2本以上で且つ多孔状イオン交換板材が2枚以上配され、しかも各管部材に装着された多孔状イオン交換板材が管部材ごとの軸線回りに回転位相差をもたせて配設される。

【0015】前記無機系レドックス開始剤を使用した水系懸濁重合で得られるアクリロニトリル系重合体と該重合体の有機溶剤とからなる溶液（以下、単にドープ溶液と呼ぶ場合がある。）は、紡糸するに適当な該アクリロニトリル系重合体濃度とするために、その粘度は数百ポイズとなる。従って、このような高粘度溶液から、不純物である無機電解質のような低分子化合物を除去することが、本発明の最大の目的となる。

【0016】以下、本発明を作用と共に詳細に説明する。本発明は、無機系レドックス開始剤を使用した水系懸濁重合で得られるアクリロニトリル系重合体と該重合体を溶解する有機溶剤とからなる溶液を少なくとも30℃に加熱し、イオン交換能ある物質と接触させることにより、同アクリロニトリル系重合体溶液から不純物としての無機電解質又はそのイオンを精製除去するのに適した装置である。

【0017】無機系レドックス開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの通常使用される無機系過酸化物が挙げられる。重合助剤として使用する還元剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、同アンモニウム、亜二チオン酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、Ｌ－アスコルビン酸、デキストローズ等が代表的なものであり、硫酸第一鉄又は硫酸銅などの化合物も組み合わせ使用できる。その中で、亜硫酸アンモニウム－亜硫酸水素ナトリウム（アンモニウム）－硫酸第一鉄の組み合わせが好ましい。

【0018】本発明に用いられるアクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリル単量体から得られるもの、又は該単量体と共重合可能なモノオレフィン性単量体とから得られるものである。ここでアクリロニトリル系重合体は、少なくとも60重量%のアクリロニトリル単量体から構成される必要がある。アクリロニトリル単量体の含有量が60重量%未満であると、アクリロニトリル系合成繊維が本来有する繊維機能を保有することができないためである。ここで共重合可能なモノオレフィン性単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、N－置換マレインイミド、ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

【0019】本発明に用いられる有機溶剤は、該アクリロニトリル系重合体を溶解する溶媒であることが必要である。その中でジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシドが好ましい。水系懸濁重合で得られたアクリロニトリル系重合体5〜35重量%、該アクリロニトリル系重合体を溶解し得る上記有機溶媒95〜65重量%からなるドープ溶液とすることが好ましい。アクリロニトリル系重合体5〜35重量%としたのは、5重量%未満では、前記重合体の濃度が低過ぎるために十分なアクリル繊維の紡糸性を確保できないためである。また、35重量%を超える場合は、該重合体溶液の粘度が高くなりすぎ、同紡糸性を確保できないためである。

【0020】上記有機溶剤に溶解しないイオン交換能ある物質としては、架橋型イオン交換樹脂、架橋型イオン交換繊維等が挙げられるが、その中で、ジビニルベンゼン-スチレンからなる架橋型イオン交換樹脂が一般的であり好ましい。上記アクリロニトリル系重合体が有機溶媒に溶解したドープ溶液の状態、同重合体の不純物を架橋型イオン交換樹脂により精製除去するためには、イオン交換樹脂が有機溶媒と親和性ある必要があり、また上記有機溶媒に溶解しないためには架橋樹脂でなくてはならない。

【0021】イオン交換能を有する官能基としてはスルホン酸基を挙げることができ、イオン交換能を有する樹脂としてスルホン酸基を保有する強陽イオン交換樹脂が挙げられる。イオン交換により精製されるイオン種が、陽イオン種、陰イオン種双方ある場合、スルホン酸基を保有する強陽イオン交換樹脂と第4級アミノ基を保有する強陰イオン交換樹脂とからなるイオン交換樹脂との双方を使用することができる。重金属を捕捉するには、イミノジ酢酸型、ポリアミン型からなるキレート樹脂が挙げられる。更に、以上の他にもメタクリル酸、アクリル酸からなる弱陽イオン交換樹脂、及び第1、2、3級アミン型からなる弱陰イオン交換樹脂等が挙げられる。また、前記弱陽イオン樹脂と弱陰イオン交換樹脂の双方を同時に使用することもできる。

【0022】その中で、スルホン酸基を保有する強陽イオン交換樹脂、又はスルホン酸基を保有する強陽イオン交換樹脂と第4級アミノ基を保有する強陰イオン交換樹脂との双方使用のいずれかが特に好ましい。

【0023】本発明に用いられる前記イオン交換樹脂は、アクリロニトリル系重合体溶液100重量%に対して、0.01〜100重量%を使用するのが好ましい。0.01重量%未満の場合は、イオン交換能力の低下が著しく実用的でなくなる。100重量%を超える場合は、経済的に不利なこと、並びにイオン交換樹脂の回収に必要以上の手間を要することから実際的ではない。

【0024】上記アクリロニトリル系重合体溶液のイオン交換樹脂による精製は、好ましくは30〜150℃の

温度範囲で実施される。30℃未満では、該アクリロニトリル系重合体溶液の粘度が上昇し、流動性に劣り、実質的にイオン交換反応が進行しにくくなる。また、150℃を超える場合、使用するイオン交換樹脂自体の耐熱安定性が不足し、長時間の使用が実際上不可能である。

【0025】そして、本発明のアクリロニトリル系重合体溶液のイオン交換樹脂による精製は、金網のような多孔性部材からなり、厚さ w と長さ L の比(w/L)が適度に設定されてなる板状容器にイオン交換樹脂を充填した多孔状イオン交換板材の少なくとも一枚以上を軸線に平行な状態で内挿した少なくとも1本以上の管部材の内部を通過させ、上記アクリロニトリル系重合体溶液から不純物としての無機電解質又はそのイオンを精製除去することが肝要である。なお、板状容器の厚み w は50mm以下程度であることが好ましい。

【0026】図1は、5枚の多孔状イオン交換板材を備えた4本の管部材が直列に配設され、該4本の管部材に順次ドープ溶液を通すようにしてなるドープ溶液精製装置の一例を示している。図中の矢印はドープ溶液の流れ方向を示している。ドープ溶液は各管部材に入ると、各多孔状イオン交換板材の分配効果によりドープ流れが拡散する方向に変化し、イオン交換能ある物質を充填した多孔状イオン交換板材と接触し衝突を繰り返す。このような流動を繰り返し、ドープ溶液に存在する不純物である無機電解質はイオン交換されて精製される。多孔状イオン交換板材の数は多いほど、効率良くイオン交換される。また、複数本の管部材を直列に配設すると共に、各管部材を順次軸線回りに所定の角度回転させ、管部材ごとの多孔状イオン交換板材の位相を順次ずらすようにし、或いは多孔状イオン交換板材の間隔を狭くすると、ドープ溶液の分配効果と流速が更に大となり、効率良くイオン交換がなされる。しかし、多孔状イオン交換板材の間隔を狭くして交換効率を向上させると、圧力損失が大となり実質的には工業設備として適当なものでなくなる。

【0027】本発明の方法により、無機系レドックス開始剤を使用して得られた該アクリロニトリル重合体と溶媒からなるドープ溶液をイオン交換精製した後、湿式、半乾式又は乾式法により紡糸して製造されるアクリロニトリル系繊維には、不純物としての無機電解質である鉄化合物又はそのイオンが0〜3ppm、好ましくは0〜1ppm、アルミニウム化合物又はそのイオンが0〜10ppm、好ましくは0〜5ppmが混入している。

【0028】ここで、鉄化合物又はそのイオン、アルミニウム化合物又はそのイオンの混入量を挙げたのは、本発明に規定している水系懸濁重合で使用する重合開始剤として硫酸第一鉄を使用すること、また水系懸濁連続重合反応で反応釜としてアルミニウム容器を使用し、且つ反応系が酸性水溶液であるために該アルミニウム釜が腐食溶解することにより、精製するアクリロニトリル系

10

20

30

40

50

重合体中には不純物として少なくとも上記金属又はそれらのイオンが存在するがためである。

【0029】

【実施例】以下、本発明を具体的に実施例によって説明する。図1は本発明装置の概略構成を示し、図2は比較例に用いるドープ溶液精製装置の概略構成を示している。

【0030】まず、本発明装置を図1を参照しながら説明する。図1の(a)は本発明のドープ溶液精製装置が4本の管部材からなる場合の実施例を示す要部縦断面図であり、図1の(b)は同精製装置の各管部材に対応する横断面図である。

【0031】図1において、符号1は内部にドープ溶液を通すための管部材であり、本実施例においては同管部材1を4本直列に水密に連結し、その前後にドープ溶液導入管2及びドープ溶液導出管3が水密に連結されている。前記管部材1は、その両端部にフランジ1aを有し、同フランジ1a間の管部材周面には加熱流体を流通させるためのジャケット1bが形成されている。そして、各管部材1の内部には本発明の特徴部分をなす多孔状イオン交換板材4が少なくとも一本以上装着されている。上記ジャケット1bには、管部材1の内部温度を30℃～150℃に制御し得る温度の加熱流体が通される。

【0032】前記多孔状イオン交換板材4は、内部にイオン交換樹脂を充填した金網のごとき多孔性部材の袋容器から構成される薄板状の部材であり、内部をドープ溶液が流通可能とされている。図示実施例によれば、各管部材1の内部にそれぞれ5枚の多孔状イオン交換板材4が所定の間隔をおいて軸線に平行に装着される。図中、5は同多孔状イオン交換板材4を案内固定するためのガイド部材である。

【0033】また、図示実施例において上述のごとく内部に5枚の多孔状イオン交換板材4が装着された各管部材1は、図1(b)に示すごとくそれぞれが軸線を中心に所定の角度回転させ、内部の多孔状イオン交換板材4が各管部材1に対して僅かずつ回転位相差をもつようにして連結されている。このように各管部材1間に回転位相差をもたせるときは、既述したごとくドープ溶液の分配効果が更に大となり、効率良くイオン交換がなされるようになる。

【0034】次に、上記装置を使用した本発明のドープ液精製方法の実施例を、比較例と共に具体的に説明する。なお、以下の記載中、部及び%は重量部及び重量%を示す。

(実施例1) 容量80Lの攪拌付き重合反応釜(容器はアルミニウム製、攪拌翼はアルミニウム被覆タービン型)にイオン交換水(PH3に設定)を35L仕込み、アクリロニトリル98.5部、メタクリル酸1.5部、過硫酸アンモニウム1.5部、亜硫酸水素アンモニウム

4.5部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.0005部、硫酸0.085部になるように、それぞれイオン交換水に溶解し連続的に供給を開始した。同時にイオン交換水の全量が400部になるようにイオン交換水を別途供給した。重合温度を60℃に保ち、十分な攪拌を行い、平均滞在時間80分として連続的に原料を供給し重合反応させた。反応器溢流口より連続的に重合体水系分散液を取り出し、これにシュウ酸アンモニウム0.5部、重炭酸アンモニウム1.5部を100部のイオン交換水に溶解した重合停止剤水溶液を0.2部の速度で更に加え、さらにイオン交換水を加えた後回転式濾過機で未反応単量体、余剰の重合助剤の残渣を洗浄除去した。得られた湿潤重合体をスクリー式押出機によりペレット状に成形した後、通気乾燥機で乾燥し、表1に示すアクリロニトリル系重合体を得た。

【0035】乾燥した上記アクリロニトリル系重合体22部をジメチルフォルムアミド78部に溶解して重合体溶液(ドープ溶液)とした。図1に示したドープ溶液精製装置に連続的に前記ドープ溶液を供給した。ここで、ドープ溶液精製装置に使用したイオン交換樹脂はスルホン酸基を保有する強イオン交換樹脂(ダイヤイオンPK228LH 三菱化成(株)製)である。ドープ溶液精製装置内に設置するイオン交換樹脂が充填された多孔状イオン交換板材は、長さ $L=150\text{mm}$ 、厚さ $w=7.5\text{mm}$ ($w/L=0.05$)であり、管部材の内部にその5枚を等間隔に規則的に配置し、各管部材を4セット直列配置し連結させてドープ溶液精製装置とした。

【0036】イオン交換樹脂が充填された多孔状イオン交換板材の多孔性部材には、100メッシュステンレス製金網が使用され、イオン交換樹脂が該多孔性部材外に脱落しないような構成としている。多孔状イオン交換板材をセットした管部材の連結は、連結角度を約20°づつ順次ずらした連結構造とした。なお、ここに充填するイオン交換樹脂は、スルホン酸型にした後、十分水洗浄後乾燥して、ジメチルフォルムアミドで浸漬膨潤したもので、5枚の多孔状イオン交換板材をセットした管部材当たり50グラム充填した。ドープ液導入管及び導出管、並びにドープ溶液精製装置の各ジャケット部には60℃の温水を流して内部を流れるドープ溶液を加熱した。ドープ溶液精製装置には、上記ドープ溶液を連続的に分当たり250グラムの速度で供給した後、100ホール、0.13mmφの口金を通して、55%のジメチルフォルムアミド水溶液(30℃)に、乾湿式紡糸法(液面空間距離5mm)で紡糸し、5倍延伸後、115℃で熱セットを行い、1.5デニールの表1に示すアクリル繊維を得た。本実施例によるイオン交換性は良好であり、ドープ中のアルミニウムイオン、鉄イオンを十分に除去できた。

【0037】(比較例1) 実施例1と同様の方法でアクリロニトリル系重合体を製造し、図2に示すドープ溶液

精製装置にドーブ溶液を供給した後、実施例と同様の方法で紡糸した。このドーブ溶液精製装置は、図2に示すごとく本発明と同様の構造を有する単一の管部材1の内部に、大量のイオン交換樹脂を充填した一個の多孔状イオン交換部材4'を配設してなり、本比較例では同ドー*

* プ溶液精製装置に上述のドーブ溶液を通してイオン交換精製した。このときのドーブ溶液精製装置には強イオン交換樹脂を使用しなかった。その結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

		実施例 1	比較例 1
重合体	重合転化率 (%)	83.3	←
	比粘度	0.250	←
	重合体組成 (%)		
	AN成分	98.0	←
	共重合体成分	2.0	←
繊維	不純物量 (ppm)		
	アルミニウム	50	←
	鉄	4.5	←
	アンモニウムイオン	75	←
	ナトリウムイオン	0	←
繊維	不純物量 (ppm)		
	アルミニウム	2.9	45
	鉄	0.5	3.8
	アンモニウムイオン	8	57
	ナトリウムイオン	0	0

重合率測定： 重合上りの水系分散液を採取し、重合体分を濾別回収して重合体収率を重合率とした。

比粘度測定： 濃度0.5グラムの重合体を100mlのジメチルフォルムアミドに溶解し、25℃で、溶液粘度（ウペローデ型粘度計）を測定した。

ナトリウムイオン量測定： 重合体、及び繊維を燃焼し、得られた灰分を使用して淡色測定により測定した。

アンモニウムイオン量測定： 重合体及び繊維を水で加熱して、アンモニウムイオンを抽出し、比色法で測定した。

鉄、及びアンモニウム量測定： 重合体、及び繊維を燃焼して原子吸光法で測定した。

重合体組成の測定： プロトンNMR測定機を使用して、重合体組成を求めた。

【0039】

【発明の効果】以上の説明から明らかなごとく本発明によれば、簡単な構造のドーブ溶液精製装置であるにも関わらず、ドーブ溶液の分配効果及びイオン交換性能が大きく、同装置に無機系レドックス開始剤を使用した水系

懸濁重合で得られるアクリロニトリル系重合体と該重合体の有機溶剤とからなるドーブ溶液を通すだけで、前記アクリロニトリル系重合体に混入する各種の電解質又はそのイオンが効率的にイオン交換され、高品質の最終製品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアクリロニトリル系重合体溶液のイオン交換精製装置の代表的な実施例を示す概略構成説明図である。

【図2】比較例としてのアクリロニトリル系重合体溶液のイオン交換精製装置の概略構成説明図である。

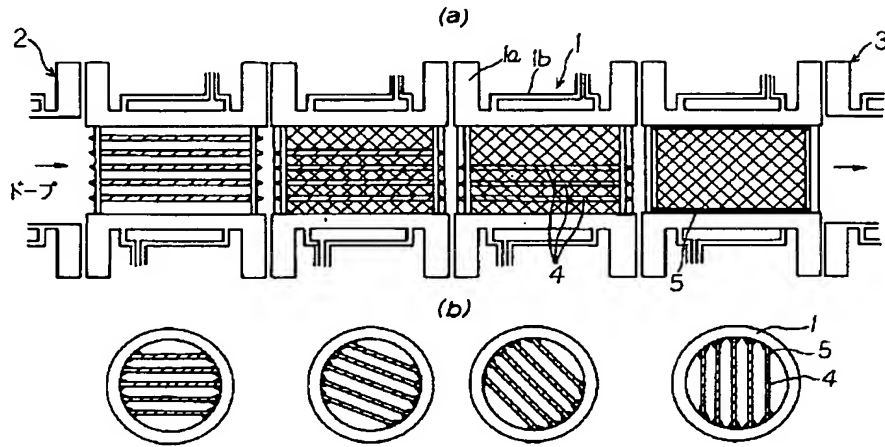
【符号の説明】

1 管部材

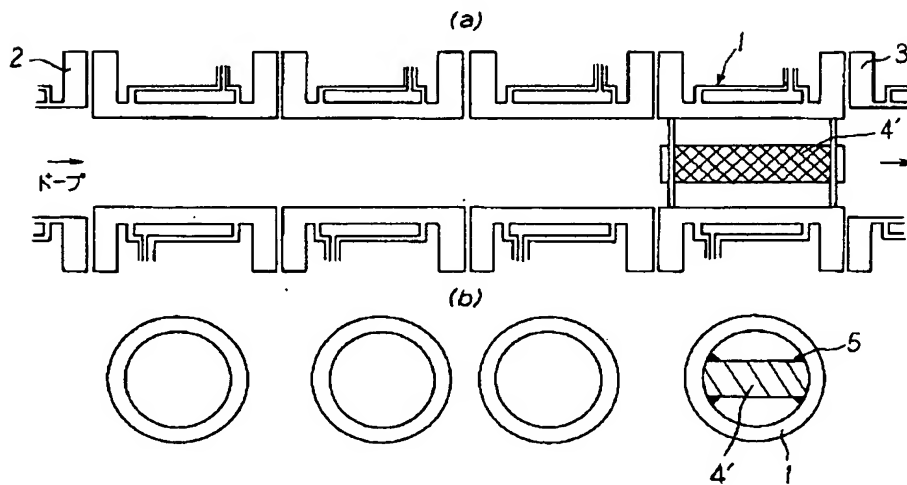
*

- * 1 a フランジ
- 1 b ジャケット
- 2 ドープ溶液導入管
- 3 ドープ溶液導出管
- 4 多孔状イオン交換板材
- 4' 多孔状イオン交換部材
- 5 ガイド部材

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 8 F 20/44

// D 0 1 F 6/18

9/22

識別記号

MMX

庁内整理番号

7242-4 J

Z 7199-3 B

7199-3 B

F I

技術表示箇所

(72)発明者 池田 勝彦
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 真鍋 由雄
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-087911

(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl.

C08F 6/24
B01D 15/00
B01D 15/04
B01J 39/04
B01J 47/00
C08F 20/44
// D01F 6/18
D01F 9/22

(21)Application number : 04-238262

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1992

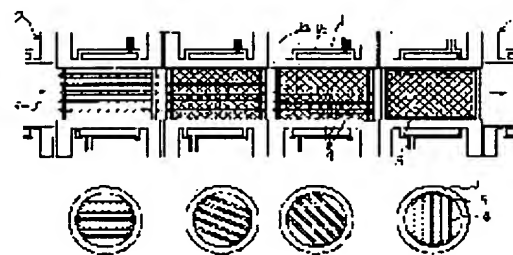
(72)Inventor : NISHIDA KOJI
MAKISHIMA TOSHIHIRO
KASABO YUKIO
IKEDA KATSUHIKO
MANABE YOSHIO

(54) DEVICE FOR PURIFYING POLYMER SOLUTION BY ION EXCHANGE AND METHOD FOR PURIFYING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a device for purifying a dope solution of an acrylonitrile- based polymer industrially advantageously suitable for producing acrylic fiber or carbon fiber prepared by baking the acrylic fiber in production of the acrylonitrile-based polymer by an aqueous suspension polymerization by efficiently removing impurities such as inorganic electrolytes to be admixed.

CONSTITUTION: One or more tubular members are arranged in series in a purifying passageway of a solution composed of the acrylonitrile-based polymer and an organic solvent for the polymer, plural porous ion exchange plates are attached to the interior of the tubular members in parallel with an axial line and a solution of the acrylonitrile-based polymer is sent to the interior of the tubular member adjusted to a given temperature to remove inorganic electrolytes and their ions as impurities and to purify the polymer solution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3264384
[Date of registration]	28.12.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Ion-exchange-purification equipment of the polymer solution with which the purification way of a polymer solution is equipped with one or more tube part material allotted to the serial, and it comes to equip the interior of this tube part material the ion-exchange plate of one or more sheets parallel to an axis.

[Claim 2] Ion-exchange-purification equipment according to claim 1 which consists of a porous sheet metal-like container with which said ion-exchange plate filled up the interior with the matter which has ion-exchange ability.

[Claim 3] Ion-exchange-purification equipment according to claim 1 which the porous ion-exchange plate with which said tube part material is two or more, and each tube part material was equipped gives rotation phase contrast to the circumference of the axis for every tube part material, and it comes to arrange.

[Claim 4] Ion-exchange-purification equipment according to claim 3 which said porous ion-exchange plate is two or more sheets, and it comes to arrange each other in parallel with desired spacing.

[Claim 5] The purification approach of the acrylonitrile system polymer solution characterized by letting the solution which consists of an organic solvent which dissolves the acrylonitrile system polymer obtained by the drainage system suspension polymerization which used the inorganic system redox initiator, and this polymer pass to ion-exchange-purification equipment according to claim 1, and carrying out removal purification of the inorganic electrolyte or its ion as an impurity from this acrylonitrile system polymer solution.

[Claim 6] The purification approach according to claim 5 that the interior temperature of tube part material of said ion-exchange-purification equipment is 30-150 degrees C. . Equipment.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the refiner of the acrylonitrile system polymer solution used as the raw material of the precursor which are acrylonitrile system fiber and a carbon fiber precursor.

[0002]

[Description of the Prior Art] An acrylic fiber has properties, such as an outstanding loft similar to wool, a hand, and dyeing clear nature, and is used for the wide range application. The solution made to dissolve the acrylonitrile system polymer which serves as a raw material for manufacturing these fiber in an organic solvent or an inorganic solvent is prepared, spinning is carried out by the spinning approaches, such as the wet approach, the dry type approach, or the dryness-and-moisture type approach, and fiber is produced industrially.

[0003] In order to manufacture the above-mentioned fiber, it is common to carry out the radical polymerization reaction of the acrylonitrile monomer which serves as a raw material for obtaining the target polymer, and it and a copolymerizable monomer. In this way, through the dissolution process which dissolves this polymer in a solvent, spinning of the obtained polymer is carried out by the wet spinning method, the spinning [dryly] method, or the dryness-and-moisture type spinning method, and it is produced commercially as a staple or a filament. (It is based on version fiber research institute issue [in the "fiber handbook" 1991 fiscal year] .)

Moreover, the acrylonitrile system fiber obtained by the above-mentioned approach is used also as a carbon fiber precursor (precursor), is carbonized through a baking process, and turns into a carbon fiber. This carbon fiber is highly efficient in reinforcement, an elastic modulus, thermal resistance, etc., and is used for various applications including the aircraft material.

[0004] The suspension-polymerization method which is the heterogeneous polymerization in a drainage system is a manufacture method of the acrylonitrile system polymer with which history is also adopted in ancient times and widely. The descriptions, like that quality control of said polymer is easy for this manufacture method, that recovery of an unreacted monomer is easy, and management of the whole process is easy are mentioned. (It is based on fiber handbook "raw material editing" Society of Fiber Science and Technology, Japan edit Maruzen Co., Ltd. issue .)

Although manufactured by the continuation suspension-polymerization method by using water as a reaction medium as the manufacture approach of the above-mentioned acrylonitrile system polymer, generally as a polymerization initiator at this time, inorganic system initiators (ammonium persulfate etc.) are used. A ** exception, after the acrylonitrile system polymer manufactured by the continuation suspension polymerization dissolves in the solvent of this polymer through desiccation, spinning of it is carried out by various approaches.

[0005] If the polymerization reaction of the monomer which uses an acrylonitrile monomer as a principal component as mentioned above by the inorganic system initiator (for example, the oxidation reduction system of ammonium persulfate-sodium-hydrogensulfite-iron should put together) is carried out as a reaction solvent using the water of sulfuric-acid acidity, the particle of this refined polymer is formed and an acrylonitrile system polymer can be obtained in the state of aqueosity dispersion liquid. The acrylonitrile system polymer used as the raw material of an acrylic fiber is obtained after polymerization termination by washing and drying the aqueosity dispersion liquid of this polymer a ** exception.

[0006] As a reaction container in the case of obtaining an acrylonitrile system polymer according to a continuation drainage system suspension polymerization, it is desirable to use the reaction container made from aluminum. If the reaction container made from stainless steel or the reaction container made from glass

lining is used when carrying out manufacture implementation of the acrylonitrile system polymer at a drainage system continuation suspension-polymerization reaction, since the scale by adhesion of an acrylonitrile system polymer is generated, continuous duty will become impossible substantially. When the reaction container made from aluminum is used as a reaction container, it is said that it has prevented generation of a scale when an aluminum front face carries out the corrosion dissolution since the inside of the system of reaction serves as aqueous acids.

[0007] A terminator is added in order to terminate a polymerization reaction. It is required to hold the function which neutralizes the aqueous acids of the system of reaction as a terminator in the case of manufacturing the above-mentioned polymer by the drainage system suspension polymerization, and a sodium oxalate, ethylenediamine tetra-acetate sodium salt, and the electrolyte water solution of sodium bicarbonate are mentioned.

[0008] In this way, according to the above-mentioned manufacture method, the acrylonitrile system polymer will be manufactured under existence of the electrolyte by the polymerization initiator, the electrolyte by the corrosion of a polymerization reaction container, the electrolyte by the terminator, etc. And although this acrylonitrile system polymer forms the polymer particle of 10 microns of numbers and serves as a particulate material by the drainage system with advance of a polymerization reaction as mentioned already, said various kinds of electrolytes will mix into the particle of this polymer. Therefore, even if it is possible to wash the particle front face of this generated polymer in manufacturing an acrylonitrile system polymer according to a drainage system continuation suspension polymerization, it is difficult to wash even the electrolyte caught inside the polymer bywater.

[0009] Therefore, in manufacture of the acrylonitrile system polymer by the present drainage system suspension polymerization, the acrylic fiber has been obtained, after shifting to a desiccation process while it has been in a condition with washing inadequate like ****, dissolving an acrylonitrile system polymer in a solvent, considering as an acrylonitrile system polymer dope and carrying out spinning by wet, the half-dryness-and-moisture type, or dry type. Thus, in case the acrylonitrile system polymer dope solution which impurities, such as an electrolyte, mixed manufactures a quality acrylic fiber like recently, it has brought about various problems.

[0010] For example, if long duration heating (about 100 degrees C) maintenance of the dope solution (solution obtained by dissolving this polymer in the solvent which dissolves an acrylonitrile system polymer) used in acrylic-fiber manufacture is carried out, yellow coloring will become remarkable, the dope solution itself gels, and the fall of a solution fluidity is brought about. It is thought that this cause is based on the above-mentioned impurity (inorganic electrolyte) contained in an acrylonitrile system polymer. Moreover, the yellow coloring-ized phenomenon of the acrylic fiber itself which is a product arises for this impurity, and it is thought that it has had big effect on the quality in the case of manufacturing the acrylic fiber of high quality. If similarly the dope solution itself gels and the fall of a solution fluidity is brought about, the stable spinning nature cannot be secured, consequently it is thought that a thread-breakage phenomenon arises.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In case the trouble of being in charge of calcinating an acrylic fiber or this acrylic fiber by using as a raw material the acrylonitrile system polymer obtained by the drainage system suspension-polymerization method, and manufacturing a carbon fiber manufactures this polymer by the drainage system suspension-polymerization method, it is that an impurity like the inorganic electrolyte which does not escape mixing remains in this polymer. Mixing of this impurity is having induced the trouble at the time of manufacturing the carbon fiber which comes to calcinate the acrylic fiber or this fiber used as a product.

[0012] The purpose of this invention solves the trouble which such a drainage system suspension-polymerization method has, and is to offer the refiner and this purification approach of an acrylonitrile system polymer dope solution advantageous to the industrial target suitable for manufacture of the carbon fiber which comes to calcinate an acrylic fiber or this fiber.

[0013]

[Means for Solving the Problem and its Function] The ion-exchange-purification equipment of the polymer solution with which the place made into the summary of this invention equips the purification way of a polymer solution with one or more tube part material allotted to the serial, and it comes to equip the interior of this tube part material the porous ion-exchange plate of one or more sheets parallel to an axis, It lets the solution which consists of an organic solvent of the acrylonitrile system polymer obtained by the drainage system suspension polymerization which used the inorganic system redox initiator for this ion-exchange-

purification equipment, and this polymer pass. It is characterized by carrying out removal purification of the inorganic electrolyte or its ion as an impurity from this acrylonitrile system polymer solution.

[0014] And it consists of a porous container of the shape of sheet metal which filled up the interior with the matter which has ion-exchange ability, said tube part material is two or more suitably, and two or more porous ion-exchange plates are allotted, and the porous ion-exchange plate with which each tube part material was moreover equipped gives rotation phase contrast to the circumference of the axis for every tube part material, and it comes to arrange said porous ion-exchange plate.

[0015] Since the solution (it may only be hereafter called a dope solution) which consists of an organic solvent of the acrylonitrile system polymer obtained by the drainage system suspension polymerization which used said inorganic system redox initiator, and this polymer makes it into this suitable acrylonitrile system polymer concentration to carry out spinning, the viscosity becomes hundreds of poise. Therefore, it becomes the greatest purpose of this invention to remove a low molecular weight compound like the inorganic electrolyte which is an impurity from such a hyperviscous solution.

[0016] Hereafter, this invention is explained to a detail with an operation. the solution with which this invention consists of an organic solvent which dissolves the acrylonitrile system polymer obtained by the drainage system suspension polymerization which used the inorganic system redox initiator, and this polymer -- at least 30 degrees C -- heating -- ion-exchange No -- it is equipment suitable for carrying out purification removal of the inorganic electrolyte or its ion as an impurity from this acrylonitrile system polymer solution by making a certain matter contact.

[0017] As an inorganic system redox initiator, inorganic system peroxides usually used, such as ammonium persulfate and potassium persulfate, are mentioned. As a reducing agent used as a polymerization assistant, a sodium sulfite, ammonium sulfite, a sodium hydrogensulfite, hydrogen sulfite ammonium, a sodium thiosulfate, this ammonium, sodium hydrosulfite, sodium formaldehyde sulfoxylate, L-ascorbic acid, dextrose, etc. are typical, and can also combine and use compounds, such as a ferrous sulfate or a copper sulfate. In it, the combination of an ammonium sulfite-sodium-hydrogensulfite (ammonium)-ferrous sulfate is desirable.

[0018] The acrylonitrile system polymer used for this invention is obtained from the thing obtained from an acrylonitrile monomer or this monomer, and a copolymerizable monoolefin nature monomer. An acrylonitrile system polymer needs to consist of at least 60% of the weight of acrylonitrile monomers here. It is because the fiber function which an acrylonitrile system synthetic fiber originally has as the content of an acrylonitrile monomer is less than 60 % of the weight cannot be held. As a copolymerizable monoolefin nature monomer, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, acrylamide, vinyl acetate, styrene, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, a maleic anhydride, N-permutation maleimide, a butadiene, an isoprene, etc. can be mentioned here, for example.

[0019] The organic solvent used for this invention needs to be the solvent which dissolves this acrylonitrile system polymer. Dimethylformamide, dimethylacetamide, and dimethyl sulfoxide are desirable in it. It is desirable to consider as the dope solution which consists of the 95 - 65 % of the weight of the above-mentioned organic solvents which may dissolve 5 - 35 % of the weight of acrylonitrile system polymers and this acrylonitrile system polymer which were obtained by the drainage system suspension polymerization. Since the concentration of said polymer was too low, because the spinning nature of a satisfactory acrylic fiber was not securable, at less than 5 % of the weight, it considered as 5 - 35 % of the weight of acrylonitrile system polymers. Moreover, when exceeding 35 % of the weight, it is because the viscosity of this polymer solution becomes high too much and the said spinning nature cannot be secured.

[0020] ion-exchange No who is not dissolved in the above-mentioned organic solvent -- as a certain matter, although bridge formation mold ion-exchange resin, bridge formation mold ion-exchange fiber, etc. are mentioned, in it, the bridge formation mold ion-exchange resin which consists of divinylbenzene-styrene is common, and desirable. In order to carry out purification removal of the impurity of this polymer with bridge formation mold ion exchange resin in the state of the dope solution which the above-mentioned acrylonitrile system polymer dissolved in the organic solvent, it needs to be as affinitive as an organic solvent in ion exchange resin, and in order not to dissolve in the above-mentioned organic solvent, you must be bridge formation resin.

[0021] A sulfonic acid group can be mentioned as a functional group which has ion-exchange No, and the strong cation exchange resin which holds a sulfonic acid group as resin which has ion-exchange No is mentioned. the ion kind refined according to the ion exchange -- a cation kind and anion ***** -- in a certain case, both sides with the ion exchange resin which consists of strong cation exchange resin which holds a sulfonic acid group, and strong anion exchange resin which holds the 4th class amino group can be

used. In order to catch heavy metal, the chelating resin which consists of an iminodiacetate mold and a polyamine mold is mentioned. Furthermore, the weak anion exchange resin which consists of the weak cation exchange resin which consists of a methacrylic acid and an acrylic acid besides above and the 1st, 2, and a tertiary amine mold is mentioned. Moreover, the both sides of said weak cation resin and weak anion exchange resin can also be used for coincidence.

[0022] In it, especially either [anion exchange resin / the strong cation exchange resin which holds a sulfonic acid group, or / the strong cation exchange resin which holds a sulfonic acid group and the strong anion exchange resin which holds the 4th class amino group] of both use is desirable.

[0023] As for said ion exchange resin used for this invention, it is desirable to use 0.01 - 100 % of the weight to 100 % of the weight of acrylonitrile system polymer solutions. The fall of ion-exchange capacity becomes remarkably practical [less than 0.01% of the weight of a case] less. When exceeding 100 % of the weight, it is not practical from an economically disadvantageous thing and recovery of ion exchange resin taking the time and effort beyond the need at a list.

[0024] Purification by the ion exchange resin of the above-mentioned acrylonitrile system polymer solution is carried out preferably in a 30-150-degree C temperature requirement. At less than 30 degrees C, the viscosity of this acrylonitrile system polymer solution rises, it is inferior to a fluidity, and an ion exchange reaction stops being able to go on easily substantially. Moreover, when exceeding 150 degrees C, the heat-resistant stability of the ion exchange resin itself to be used runs short, and use of long duration is impossible in practice.

[0025] And the purification by the ion exchange resin of the acrylonitrile system polymer solution of this invention Consist of a porous member like a wire gauze, and the interior of at least one or more tube part material which interpolated at least one or more sheets in the state of [parallel to an axis] the porous ion-exchange plate which filled up with ion exchange resin the tabular container with which it comes to set up the ratio (w/L) of thickness w and die-length L moderately is passed. It is important to carry out purification removal of the inorganic electrolyte or its ion as an impurity from the above-mentioned acrylonitrile system polymer solution. In addition, as for thickness w of a tabular container, it is desirable that it is 50mm or less extent.

[0026] Four tube part material equipped with the porous ion-exchange plate of five sheets is arranged by the serial, and drawing 1 shows an example of a dope solution refiner as comes to let a sequential dope solution pass to the tube part material of these four books. The arrow head in drawing shows the flow direction of a dope solution. the direction which dope flow will diffuse according to the distribution effectiveness of each porous ion-exchange plate if a dope solution goes into each tube part material -- changing -- ion-exchange No -- the porous ion-exchange plate filled up with a certain matter is contacted, and a collision is repeated. Such a flow is repeated, the ion exchange of the inorganic electrolyte which is the impurity which exists in a dope solution is carried out, and it is refined. The ion exchange of the number of porous ion-exchange plates is efficiently carried out, so that many. Moreover, if predetermined carries out include-angle rotation of each tube part material one by one at the circumference of an axis, and the phase of the porous ion-exchange plate for every tube part material is shifted one by one or spacing of a porous ion-exchange plate is narrowed while arranging two or more tube part material in a serial, the distribution effectiveness and the rate of flow of a dope solution will serve as size further, and the ion exchange will be made efficiently. When spacing of a porous ion-exchange plate is narrowed and efficiency is raised, pressure loss becomes however, less suitable for a large next door real target as an industrial facility.

[0027] After carrying out ion exchange purification of the dope solution which consists of this acrylonitrile polymer obtained by the approach of this invention using the inorganic system redox initiator, and a solvent, 0-3 ppm 0-10 ppm 0-5 ppm are preferably mixed [the iron compound which is an inorganic electrolyte as an impurity, or its ion] in the acrylonitrile system fiber manufactured by carrying out spinning with wet, semi-dry process, or dry process by 0-1 ppm, an aluminium compound, or its ion.

[0028] Having mentioned the amount of mixing of an iron compound or its ion, an aluminium compound, or its ion here A ferrous sulfate is used as a polymerization initiation place agent used by the drainage system suspension polymerization specified to this invention, Moreover, since the system of reaction is aqueous acids, when it uses an aluminium container as a reaction vessel at a drainage system suspension continuation polymerization reaction, and this aluminum iron pot carries out the corrosion dissolution In the acrylonitrile system polymer to refine, the above-mentioned metals or those ion cannot exist more easily at least as an impurity.

[0029]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. Drawing 1 shows the outline

configuration of this invention equipment, and drawing 2 shows the outline configuration of the dope solution refiner used for the example of a comparison.

[0030] First, this invention equipment is explained, referring to drawing 1. (a) of drawing 1 is important section drawing of longitudinal section showing an example in case the dope solution refiner of this invention consists of four tube part material, and (b) of drawing 1 is a cross-sectional view corresponding to each tube part material of this refiner.

[0031] In drawing 1, a sign 1 is the tube part material for letting a dope solution pass inside, in this example, this tube part material 1 is connected with 4 serials watertight, and the dope solution installation tubing 2 and the dope solution delivery tube 3 are connected watertight before and after that. Said tube part material 1 has flange 1a to the both ends, and jacket 1b for circulating a heating fluid is formed in the tube part material peripheral surface between this flange 1a. And the interior of each tube part material 1 is equipped with at least one or more porous ion-exchange plates 4 which make the description part of this invention. Above-mentioned jacket 1b lets the heating fluid of the temperature which can control the internal temperature of the tube part material 1 at 30 degrees C - 150 degrees C pass.

[0032] Said porous ion-exchange plate 4 is a member of the shape of sheet metal which consists of bag containers of the porous member like the wire gauze which filled up the interior with ion exchange resin, and circulation of a dope solution of the interior is enabled. According to the illustration example, the porous ion-exchange plate 4 of five sheets sets predetermined spacing to the interior of each tube part material 1, and it is equipped with it in parallel with an axis, respectively. Five are a guide member for carrying out guidance immobilization of this porous ion-exchange plate 4 among drawing.

[0033] Moreover, as shown in drawing 1 (b), predetermined carries out [each] include-angle rotation a core [an axis], and each tube part material 1 by which the interior was equipped with the porous ion-exchange plate 4 of five sheets like **** in the illustration example is connected as the internal porous ion-exchange plate 4 has small [every] rotation phase contrast to each tube part material 1. Thus, when giving rotation phase contrast between each tube part material 1, as mentioned already, the distribution effectiveness of a dope solution serves as size further, and the ion exchange comes to be made efficiently.

[0034] Next, the example of the dope liquid purification approach of this invention which used the above-mentioned equipment is concretely explained with the example of a comparison. In addition, the section and % show weight section and weight % during the following publications.

(Example 1) It dissolved in ion exchange water, respectively, and supply was continuously started so that ion exchange water (it is set as PH3) might be 35L Taught to the polymerization reaction vessel with stirring of capacity 80L (a container is a product made from aluminum and a stirring aerofoil is an aluminium coating turbine mold) and it might become the acrylonitrile 98.5 section, the methacrylic-acid 1.5 section, the ammonium persulfate 1.5 section, the hydrogen sulfite ammonium 4.5 section, the ferrous-sulfate (FeSO₄ and 7H₂O) 0.00005 section, and the sulfuric-acid 0.085 section. Ion exchange water was separately supplied so that the whole quantity of ion exchange water might become the 400 sections to coincidence. Polymerization temperature is kept at 60 degrees C, sufficient stirring is performed, the raw material was continuously supplied as residence-time 80 minutes, and the polymerization reaction was carried out. After having taken out polymer drainage system dispersion liquid more nearly continuously than reactor overflow opening, adding further the terminator water solution which dissolved the ammonium oxalate 0.5 section and the ammonium bicarbonate 1.5 section in the ion exchange water of the 100 sections at this at the rate of the 0.2 sections and adding ion exchange water further, washing removal of the residue of the polymerization assistant of an unreacted monomer and a surplus was carried out with the rotating type filter. After fabricating the obtained humid polymer to a pellet type with a screw-type extruder, it dried with the through-gas dryer and the acrylonitrile system polymer shown in Table 1 was obtained.

[0035] The acrylonitrile system polymer 22 dry above-mentioned section was dissolved in the dimethyl formamide 78 section, and it considered as the polymer solution (dope solution). Said dope solution was continuously supplied to the dope solution refiner shown in drawing 1. Here, the ion exchange resin used for the dope solution refiner is strong ion exchange resin (diamond ion PK228LH Mitsubishi Kasei Corp. make) which holds a sulfonic acid group. the porous ion-exchange plate with which the ion exchange resin installed in a dope solution refiner was filled up -- w= 7.5mm (w/L=0.05) in die length of L= 150mm, and thickness -- it is -- the interior of tube part material -- the -- have arranged five sheets regularly to regular intervals, and carry out four-set serial arrangement, each tube part material was made to connect, and it considered as the dope solution refiner.

[0036] The wire gauze made from 100-mesh stainless steel is used for the porous member of the porous ion-exchange plate with which ion exchange resin was filled up, and it is considering as a configuration ion

exchange resin does not have dedropping out of this porous member. Connection of the tube part material which set the porous ion-exchange plate was taken as the connection structure which shifted about 20 degrees of connection include angles at a time one by one. In addition, after making it a sulfonic acid type, it dried after backwashing by water enough, and the ion-exchange resin with which it is filled up here is what carried out immersion swelling by dimethyl formamide, and it was filled up with it 50g per tubing member which set the porous ion-exchange plate of five sheets. Dope liquid installation tubing and the delivery tube, and the dope solution that pours 60-degree C warm water in each jacket section of a dope solution refiner at a list, and flows the interior were heated. It let the mouthpiece of 100 holes and 0.13mmphi pass, and after supplying the above-mentioned dope solution at the rate of 250g per part continuously, in the dope solution refiner, spinning was carried out to 55% of dimethyl formamide water solution (30 degrees C) by the dryness-and-moisture type spinning method (5mm of oil-level air clearances), the heat set was performed at 115 degrees C after 5 time extension, and the acrylic fiber shown in the 1.5-denier table 1 was obtained to it. The ion-exchange nature by this example is good, and has fully removed the aluminum ion in a dope, and iron ion.

[0037] (Example 1 of a comparison) The acrylonitrile system polymer was manufactured by the same approach as an example 1, and after supplying a dope solution to the dope solution refiner shown in drawing 2, spinning was carried out by the same approach as an example. This dope solution refiner came to arrange porous ion-exchange member 4' of the piece filled up with a lot of ion exchange resin in the interior of the single tube part material 1 which has the same structure as this invention as shown in drawing 2, and it carried out ion exchange purification to this dope solution refiner through the above-mentioned dope solution in this example of a comparison. Strong ion exchange resin was not used for the dope solution refiner at this time. The result is shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

		実施例 1	比較例 1
重合体	重合転化率 (%)	83.3	←
	比粘度	0.250	←
	重合体組成 (%)		
	AN成分	98.0	←
	共重合体成分	2.0	←
繊維	不純物量 (ppm)		
	アルミニウム	50	←
	鉄	4.5	←
	アンモニウムイオン	75	←
	ナトリウムイオン	0	←
繊維	不純物量 (ppm)		
	アルミニウム	2.9	45
	鉄	0.5	3.8
	アンモニウムイオン	8	57
	ナトリウムイオン	0	0

重合率測定： 重合上りの水系分散液を採取し、重合体分を濾別回収して重合体収率を重合率とした。

比粘度測定： 濃度0.5グラムの重合体を100mlのジメチルフォルムアミドに溶解し、25℃で、溶液粘度（ウペローデ型粘度計）を測定した。

ナトリウムイオン量測定：
重合体、及び繊維を燃焼し、得られた灰分を使用して淡色測定により測定した。

アンモニウムイオン量測定：
重合体及び繊維を水で加熱して、アンモニウムイオンを抽出し、比色法で測定した。

鉄、及びアンモニウム量測定：
重合体、及び繊維を燃焼して原子吸光法で測定した。

重合体組成の測定：
プロトンNMR測定機を使用して、重合体組成を求めた。

[0039]

[Effect of the Invention] In spite of being the dope solution refiner of easy structure according to this invention so that clearly from the above explanation Only by letting the dope solution with which the distribution effectiveness and the ion-exchange engine performance of a dope solution consist of an organic solvent of the acrylonitrile system polymer obtained by the drainage system suspension polymerization which was large and used the inorganic system redox initiator for this equipment, and this polymer pass The ion exchange of the electrolyte of the various kinds mixed in said acrylonitrile system polymer or its ion is carried out efficiently, and the final product of high quality can be obtained.

[Translation done.]

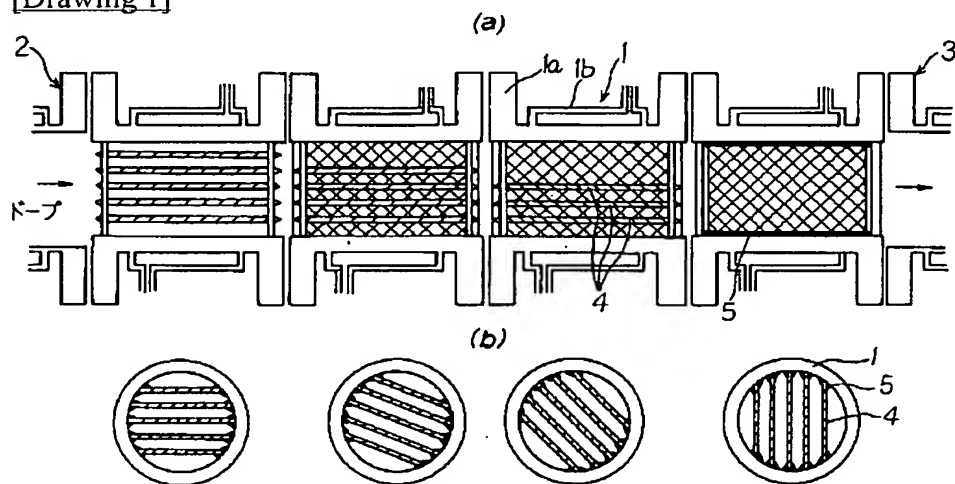
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

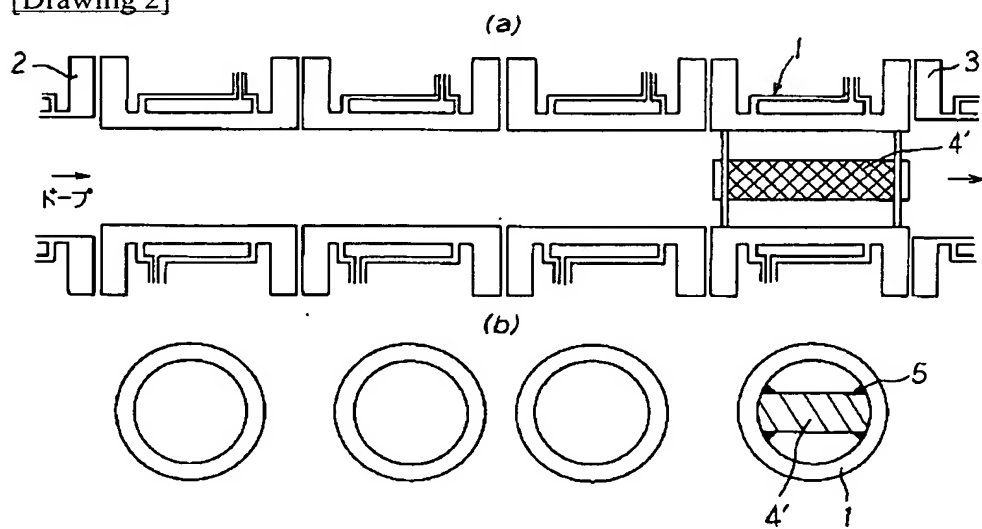
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]